

30.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 23 DEC 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月14日
Date of Application:

出願番号 特願2003-354237
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-354237]

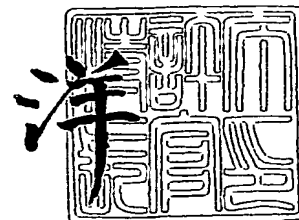
出願人 昭和電工株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 1034532
【提出日】 平成15年10月14日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01L 33/00
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 1 - 1 昭和電工株式会社 研究開発センター内
 【氏名】 酒井 浩光
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 1 - 1 昭和電工株式会社 研究開発センター内
 【氏名】 奥山 峰夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青木 篤
 【電話番号】 03-5470-1900
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077517
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石田 敬
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087413
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 古賀 哲次
【選任した代理人】
 【識別番号】 100102990
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小林 良博
【選任した代理人】
 【識別番号】 100082898
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西山 雅也
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 209382
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0200971

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

基板上に AlN からなる第 1 窒化物半導体層、該第 1 窒化物半導体層上の $Al_{x1}Ga_{1-x1}N$ ($0 \leq x1 \leq 0.1$) からなる第 2 窒化物半導体層および該第 2 窒化物半導体層上の $Al_{x2}Ga_{1-x2}N$ ($0 < x2 < 1$ かつ $x1 + 0.02 \leq x2$) からなる第 3 窒化物半導体層を有することを特徴とする III 族窒化物半導体積層物。

【請求項 2】

第 2 窒化物半導体層が Al 濃度の低い領域と Al 濃度の高い領域からなることを特徴とする請求項 1 記載の III 族窒化物半導体積層物。

【請求項 3】

第 2 窒化物半導体層が $Al_{x1}Ga_{1-x1}N$ ($0 \leq x1 \leq 0.05$) からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の III 族窒化物半導体積層物。

【請求項 4】

第 2 窒化物半導体層が $Al_{x1}Ga_{1-x1}N$ ($0 \leq x1 \leq 0.02$) からなることを特徴とする請求項 3 記載の III 族窒化物半導体積層物。

【請求項 5】

第 2 窒化物半導体層の厚さが $1 \sim 500 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の III 族窒化物半導体積層物。

【請求項 6】

第 2 窒化物半導体層の厚さが $1 \sim 400 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 5 に記載の III 族窒化物半導体積層物。

【請求項 7】

第 2 窒化物半導体層の厚さが $1 \sim 300 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 6 に記載の III 族窒化物半導体積層物。

【請求項 8】

第 2 窒化物半導体層がアンドープの半導体であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載の III 族窒化物半導体積層物。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか一項に記載の III 族窒化物半導体積層物の第 3 窒化物半導体層上に n 型層、発光層および p 型層をこの順序で含む第 4 窒化物半導体層を有し、該 n 型層および p 型層がそれぞれ負極および正極を有していることを特徴とする III 族窒化物半導体発光素子。

【請求項 10】

請求項 9 記載の III 族窒化物半導体発光素子を有してなる発光ダイオード。

【請求項 11】

請求項 9 記載の III 族窒化物半導体発光素子を有してなるレーザーダイオード。

【請求項 12】

請求項 1～8 のいずれか一項に記載の III 族窒化物半導体積層物を有してなる電子デバイス。

【書類名】明細書

【発明の名称】ⅢⅢⅢ族窒化物半導体積層物

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光ダイオード（LED）およびレーザーダイオード（LD）等の発光素子、光センサー等の受光素子およびトランジスタ等の電子デバイスに使用されるⅢⅢⅢ族窒化物半導体積層物に関し、特に発光波長380nm以下の紫外領域の発光素子に有用なⅢⅢⅢ族窒化物半導体積層物に関する。

【背景技術】

【0002】

GaN（窒化ガリウム）系化合物半導体を用いた青色発光ダイオード（LED）などが既に実用化している。GaN系化合物半導体は一般に成長法としてⅢⅢⅢ族原料に有機金属、Ⅴ族源にアンモニア（NH₃）を用いた有機金属化合物気相成長法（MOCVD）により作製される。基板としては一般に格子不整合系材料のサファイアが用いられている。しかしながら、サファイア基板上に直接GaN系半導体を積層した場合、その結晶性や表面ホモロジーが極めて悪いために、発光強度の強い青色発光は得られなかった。このような格子不整合系半導体成長における問題を解決すべく、サファイア基板とGaN系半導体との間に、400℃程度の低温でAlNのバッファ層を成長させると、その上に成長させるGaN系半導体層の結晶性や表面ホモロジーが向上することがわかった（特開平2-229476号公報）。また、前記低温バッファ層技術を使わない試みもなされている（国際公開第02/17369パンフレット）。

【0003】

しかしながらこれらの技術を用いてもGaN系半導体層中には $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の転位密度が存在する。転位は非発光再結合中心として働くとされており、特に短波長領域の紫外LED（発光波長380nm以下）では転位に対して発光効率への影響が大きく、転位密度の低減が求められている。紫外LEDでは、GaNのバンドギャップ（3.4eV（エレクトロンボルト））に近くなるため発光層から放出された光が下地である他のGaN半導体層に吸収される光吸収の影響が顕著になる。光吸収を抑制するためには、バンドギャップの大きい窒化アルミニウム・ガリウム（AlGaN）半導体の厚膜が必要となり、この積層技術が必須になる。

【0004】

Alを含むAlGaN半導体層においては、通常青色LEDなどで用いられているGaN半導体層などに比較して高品質の結晶の作製が困難であるため、その結晶性はGaNと比較して相対的に悪くなる傾向である。基板とAlを含むⅢⅢⅢ族窒化物半導体下地層との格子定数差に起因してミスフィット転位が発生し、このミスフィット転位が貫通転位として前記ⅢⅢⅢ族窒化物半導体下地膜中を貫通し、表面にまで転位が貫通してしまう。このため、前記ⅢⅢⅢ族窒化物半導体下地層上、すなわち前記基板上に形成される前記ⅢⅢⅢ族窒化物半導体層群にも、前記ミスフィット転位に起因した高密度の転位が発生する。このようなAlGaN半導体層中に発生するミスフィット転位の発生を低減すべく、上述の低温バッファ層技術がAlGaN積層法にも用いられ、前記基板と前記ⅢⅢⅢ族窒化物半導体層との間に、低温バッファ層を形成して上記格子定数差による影響を緩和し、ミスフィット転位の発生を低減することが一般的に行われている（例えば特許文献1）。

【0005】

しかしながら、上述の低温バッファ層を設けた場合においても、Alを含むⅢⅢⅢ族窒化物半導体層から構成される素子においては、窒化物半導体結晶中には約 10^{10} cm^{-2} の高密度の転位をもつ結晶性の悪いものしか得ることができず、例えば紫外LEDなどの半導体発光素子においては、その発光効率が低下してしまい、所望の特性を有する半導体発光素子を得ることができなかった。

【0006】

また、サファイア基板上に低温バッファ層を介して高温で8μm程度の厚膜GaN層を

積層させ、その上に AlGaIn 層を成長させることが提案され（非特許文献 1）、さらに AlGaIn 層成長後に、研磨により厚膜 GaN 層／サファイア基板を除去し、GaN フリーの AlGaIn 層を形成することが提案されている（非特許文献 2）。

【0007】

しかしながら、厚膜 GaN 上へ AlGaIn 層を成長させると、GaN と AlGaIn の格子不整差により、弾性限界を超えるとクラック（ひび割れ）が生じるため、高品質でかつクラックフリーの結晶作製が困難である。特に AlGaIn 層の AlIn モル分率の増加や膜厚の増加によって、クラック発生が顕著になる。さらに同構造を LED として用いる場合、厚膜 GaN による光吸収の影響が問題になる。また、AlGaIn 層成長後に厚膜 GaN 層／サファイア基板を除去することは、生産性が非常に悪い。

【0008】

【特許文献 1】特開平 6-196757 号公報

【非特許文献 1】伊藤等、「MOVPE による $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ ヘテロ構造体の調製 (PREPARATION OF $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ HETEROSTRUCTURE BY MOVPE)」、J. Cryst. Growth、104 (1990)、533～538

【非特許文献 2】森田等、「GaN フリー構造の高出力 365 nm 紫外線発光ダイオード (High Output Power 365nm Ultraviolet Light Emitting Diode of GaN-Free Structure)」、Jpn. J. Appl. Phys. 41 巻 (2002 年)、1434～1436

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、上記問題を解決するために紫外 LED で光吸収層となる厚膜 GaN を使用せずに、結晶性が良好でかつクラックのない厚膜 AlGaIn を有する III 族窒化物半導体積層物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は下記の発明を提供する。

(1) 基板上に AlIn からなる第 1 窒化物半導体層、該第 1 窒化物半導体層上の $\text{Al}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{N}$ ($0 \leq x_1 \leq 0.1$) からなる第 2 窒化物半導体層および該第 2 窒化物半導体層上の $\text{Al}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{N}$ ($0 < x_2 < 1$ かつ $x_1 + 0.02 \leq x_2$) からなる第 3 窒化物半導体層を有することを特徴とする III 族窒化物半導体積層物。

【0011】

(2) 第 2 窒化物半導体層が Al 濃度の低い領域と Al 濃度の高い領域からなることを特徴とする上記 (1) 記載の III 族窒化物半導体積層物。

【0012】

(3) 第 2 窒化物半導体層が $\text{Al}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{N}$ ($0 \leq x_1 \leq 0.05$) からなることを特徴とする上記 (1) または (2) に記載の III 族窒化物半導体積層物。

【0013】

(4) 第 2 窒化物半導体層が $\text{Al}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{N}$ ($0 \leq x_1 \leq 0.02$) からなることを特徴とする上記 (3) 記載の III 族窒化物半導体積層物。

【0014】

(5) 第 2 窒化物半導体層の厚さが 1～500 nm であることを特徴とする上記 (1)～(4) のいずれか一項に記載の III 族窒化物半導体積層物。

【0015】

(6) 第 2 窒化物半導体層の厚さが 1～400 nm であることを特徴とする上記 (5) に記載の III 族窒化物半導体積層物。

【0016】

(7) 第 2 窒化物半導体層の厚さが 1～300 nm であることを特徴とする上記 (6) に記載の III 族窒化物半導体積層物。

【0017】

(8) 第2窒化物半導体層がアンドープの半導体であることを特徴とする上記(1)～(7)のいずれか一項に記載のIII族窒化物半導体積層物。

【0018】

(9) 上記(1)～(8)のいずれか一項に記載のIII族窒化物半導体積層物の第3窒化物半導体層上にn型層、発光層およびp型層をこの順序で含む第4窒化物半導体層を有し、該n型層およびp型層がそれぞれ負極および正極を有していることを特徴とするIII族窒化物半導体発光素子。

【0019】

(10) 上記(9)に記載のIII族窒化物半導体発光素子を有してなる発光ダイオード。

(11) 上記(9)に記載のIII族窒化物半導体発光素子を有してなるレーザーダイオード。

(12) 上記(1)～(8)のいずれか一項に記載のIII族窒化物半導体積層物を有してなる半導体デバイス。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、厚膜GaN層を用いずに、転位密度が低くかつクラックのない厚膜のAlGaN層が得られる。厚膜GaN層を用いないため、紫外領域の発光素子において光吸収を抑制でき、発光強度が増加する。

また、AlGaN層成長後の後処理を必要としないため、生産性に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

図1は、本発明のIII族窒化物半導体積層物の一例を概略的に示す図である。図1において、10は基板であり、1はAlNからなる第1窒化物半導体層であり、2は $Al_{x1}Ga_{1-x1}N$ ($0 \leq x1 \leq 0.1$) からなる第2窒化物半導体層であり、3は $Al_{x2}Ga_{1-x2}N$ ($0 < x2 < 1$ かつ $x1 + 0.02 \leq x2$) からなる第3窒化物半導体層で、これらによって本発明のIII族窒化物半導体積層物が構成される。このIII族窒化物半導体積層物を利用して各種半導体デバイスを作製する場合、第3窒化物半導体層上に所望の半導体デバイスに適した第4窒化物半導体層4が設けられる。

【0022】

これらのIII族窒化物半導体の成長方法は特に限定されず、MOCVD(有機金属化学気相成長法)、HVPE(ハイドライド気相成長法)、MBE(分子線エビタキシー法)、などIII族窒化物半導体を成長させることが知られている全ての方法を適用できる。好ましい成長方法としては、膜厚制御性、量産性の観点からMOCVD法である。MOCVD法では、キャリアガスとして水素(H_2)または窒素(N_2)、III族原料であるGa源としてトリメチルガリウム(TMG)またはトリエチルガリウム(TEG)、Al源としてトリメチルアルミニウム(TMA)またはトリエチルアルミニウム(TEA)、In源としてトリメチルインジウム(TMI)またはトリエチルインジウム(TEI)、V族原料であるN源としてアンモニア(NH_3)、ヒドラジン(N_2H_4)などが用いられる。また、ドーパントとしては、n型にはSi原料としてモノシラン(SiH_4)またはジシラン(Si_2H_6)を、Ge原料としてゲルマン(GeH_4)を用い、p型にはMg原料としては例えばビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp_2Mg)またはビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム($EtCp_2Mg$)を用いる。

【0023】

基板には、サファイア単結晶(Al_2O_3 ; A面、C面、M面、R面)、スピネル単結晶($MgAl_2O_4$)、ZnO単結晶、 $LiAlO_2$ 単結晶、 $LiGaO_2$ 単結晶、MgO単結晶などの酸化物単結晶、Si単結晶、SiC単結晶、GaAs単結晶、AlN単結晶、GaN単結晶および ZrB_2 などのホウ化物単結晶などの公知の基板材料を何ら制限なく用いることができる。なお、基板の面方位は特に限定されない。また、ジャスト基板でも良いしオフ角を付与した基板であっても良い。

【0024】

第1窒化物半導体層はAlNからなり、基板上に形成されバッファ層的な役割を果たす。第1窒化物半導体層の膜厚は0.001~1 μ mが好ましく、さらに好ましくは0.005~0.5 μ mであり、特に好ましくは0.01~0.2 μ mである。第1窒化物半導体層の膜厚が上記範囲内であれば、その上に成長させる第2窒化物半導体層以降の窒化物半導体の結晶モフォロジーが良好となり結晶性が改善される。

【0025】

第1窒化物半導体層は、Al供給原料としてTMAを用い、N原料としてNH₃を用いて、MOCVD法により製造することができる。成長温度は400~1200℃が好ましく、さらに好ましくは900~1200℃の範囲である。成長温度が上記範囲であるとAlNは単結晶となり、その上に成長させる窒化物半導体の結晶性が良好となり好ましい。キャリアガスであるH₂は15~30リットル/分、NH₃は0.5~2リットル/分、TMAは40~100 μ mol/分に調整し、MOCVD成長炉内の圧力は15~30kPaに調整する。

【0026】

なお、基板としてAlN単結晶を用いる場合には、この第1窒化物半導体層は基板が兼ね備えているものとみなす。

【0027】

第2窒化物半導体層はその上に積まれる第3窒化物半導体層のAlGa_xNの転位密度を低減させるために必要である。

【0028】

Alを含むAlGa_xNの成長においては、AlとNH₃との反応性が強く、Alはマイグレーションしにくいいため、Ga_{1-x}Nより小さな結晶粒界（カラム状結晶）を形成しやすいため、AlGa_xN結晶は転位密度が高くなりやすい。MOCVD成長法によるGa_{1-x}N成長では成長条件にも依存するが表面の平坦化（連続膜形成）には1~2 μ mの膜厚が必要となる。Ga_{1-x}N成長の初期では、Ga_{1-x}Nの結晶は連続膜を形成しておらず、部分的に島状に存在する。その後、膜厚の増加とともに、横方向の成長が進み、島と島とが合体し平坦化して連続膜になる（このように成長後に横方向成長が支配的な成長モードをGa_{1-x}N成長モードと呼ぶことにする）。一方、AlGa_xN成長では、表面の平坦化がGa_{1-x}Nに比較して早く、成長初期にすぐに平坦化する（このように成長後に縦方向の成長モードが支配的な成長モードをAlGa_xN成長モードと呼ぶことにする）。

【0029】

本発明者らは、Ga_{1-x}NとAlGa_xNのこの成長モードの違いがAlGa_xN結晶に転位密度が多くなる原因であることを見出した。縦方向の成長モードが強いAlGa_xNは転位が発生しやすい。一方、横方向の成長モードが強いGa_{1-x}NはAlGa_xNと比較して転位発生は少ない。

【0030】

第2窒化物半導体層を入れることにより、第3窒化物半導体層のAlGa_xNの初期成長がGa_{1-x}N成長モードになり転位密度が低減し、結晶性は向上する。すなわちAlGa_xN成長の成長初期をGa_{1-x}N成長モードにすることが転位密度低減に必要となる。第2窒化物半導体層がないと第3窒化物半導体層のAlGa_xNの初期成長モードがAlGa_xNモードになるため転位密度は増加し、結晶性は悪化する。

【0031】

第3窒化物半導体層のAlGa_xNの初期成長モードをGa_{1-x}N成長モードにするためには、第2窒化物半導体層のAl_{1-x1}Ga_{x1}N₁の組成は、 $0 \leq x_1 \leq 0.1$ が好ましく、さらに好ましくは $0 \leq x_1 \leq 0.05$ であり、特に好ましくは $0 \leq x_1 \leq 0.02$ である。 x_1 が0.1より大きいと第3窒化物半導体層はAlGa_xN成長モードが強くなり、第3窒化物半導体層の転位密度の低減効果が無くなる。すなわち第2窒化物半導体層はGa_{1-x}Nの構造に近い方が第3窒化物半導体層は良好な結晶が得られやすい。

【0032】

また、第2窒化物半導体層は、平坦な連続膜を形成しておらず、高さの異なる結晶が部

分的に島状に存在する構造であることが、第3窒化物半導体層のAlGaInの初期成長モードをGaIn成長モードにするために好ましい。

【0033】

図4は、実施例1で作製した本発明のIII族窒化物半導体積層物について、場所を変えて第2窒化物半導体層および第3窒化物半導体層中のAl組成を分析し、第1窒化物半導体層からの距離に対してプロットしたものであるが、例えば場所1では第1窒化物半導体層からの距離が約220nmでAlが減少し、場所2では約70nmで減少している。また、場所4ではAl濃度の減少は観察されない。即ち、第2窒化物半導体層に属するAl濃度の低いAlGaInは、場所4では存在しておらず、場所1では約220nmの厚さであり、場所2では約70nmの厚さである。第2窒化物半導体層はこのような島状構造が好ましい。

【0034】

第2窒化物半導体層の厚さは1~500nmが好ましく、さらに好ましくは1~400nm、特に好ましくは1~300nmである。1nmより薄いと第3窒化物半導体層の転位密度を下げる効果がなくなるため好ましくない。また、500nmより厚い場合は第3窒化物半導体層にクラックが発生したり、紫外LEDに用いる場合に光吸収の問題が生じたりするので好ましくない。

【0035】

なお、上述したように、第2窒化物半導体層は凹凸構造をしており高さの異なる結晶が島状に存在した構造であることが好ましいが、その場合、第2窒化物半導体層の膜厚とは結晶の高さが最も高い個所の厚さと定義する。この定義に従えば、第2窒化物半導体層はAl濃度の高い領域とAl濃度の低い領域が存在することになる。この場合、第2窒化物半導体層のAlGaInの組成は平均組成で表わすものとする。

【0036】

第2窒化物半導体層を成長させる際の成長温度は800~1200℃が好ましく、さらに好ましくは1000~1200℃の範囲に調整する。この成長温度範囲内で成長させれば、その上に成長させる第3窒化物半導体層は結晶性の良いものが得られる。キャリアガスであるH₂は10~20リットル/分、NH₃は2~4リットル/分、TMGは20~100μmol/分、TMAは0~30μmol/分で供給する。MOCVD成長炉内の圧力は15~40kPaに調整する。

【0037】

第3窒化物半導体層を構成するAl_{x2}Ga_{1-x2}Nにおいて、x₂は0<x₂<1であることが好ましく、さらに好ましくは0.02≤x₂≤0.5であり、特に好ましくは0.02≤x₂≤0.1である。この範囲にあれば、第3窒化物半導体層の結晶性は良好で、転位密度は低い。さらに上記条件に加え、第2窒化物半導体層と第3窒化物半導体層とのAl組成の関係はx₁+0.02≤x₂であることが好ましく、第3窒化物半導体層のAl組成は、第2窒化物半導体層のそれよりも高いことが好ましい。すなわち第2窒化物半導体層のAl含有量を第3窒化物半導体層のそれより小さくすることによって、第3窒化物半導体層の転位密度を小さくできる。

【0038】

第3窒化物半導体層の膜厚は特に限定されないが、0.1~20μmが好ましく、さらに好ましくは1~10μmである。1μm以上と厚膜にした方が結晶性の良好なAlGaIn層が得られやすい。

【0039】

また第3窒化物半導体層にはn型不純物であるSiを1×10¹⁷~1×10¹⁹/cm³の範囲内であればドーピングしても良いが、アンドーピング(<1×10¹⁷/cm³)の方が良好な結晶性の維持という点で好ましい。n型不純物としては、特に限定されないが、例えば、Si、Ge等が挙げられ、好ましくはSiである。

【0040】

第3窒化物半導体層を成長させる際の成長温度は、800~1200℃が好ましく、さ

らに好ましくは1000~1200℃の範囲に調整する。この成長温度範囲内で成長させれば結晶性の良いものが得られる。また、キャリアガスであるH₂は10~25リットル/分、NH₃は2~5リットル/分、TMGは100~250μモル/分、TMAは5~100μモル/分で供給する。MOCVD成長炉内の圧力は15~40kPaに調整する。

【0041】

第1~3窒化物半導体層は、Al、Gaの他にInなどのIII族元素を含有することができ、必要に応じてGe、Si、Mg、Ca、Zn、Be、P、AsおよびBなどの元素を含有することもできる。さらに、意識的に添加した元素に限らず、成膜条件等に依存して必然的に含まれる不純物、並びに原料、反応管材質に含まれる微量不純物を含む場合もある。

【0042】

第4窒化物半導体層は目的とする半導体デバイスに応じて適宜選択される。半導体デバイスが紫外領域用発光素子の場合について以下に説明する。図2はその一例を概略的に示した図である。第4窒化物半導体層4は、n型コンタクト層5、n型クラッド層6、発光層7、p型クラッド層8およびp型コンタクト層9からなっている。

【0043】

n型コンタクト層5としてはAlを含むAl_aGa_{1-a}N (0<a<1、好ましくは0<a<0.5、さらに好ましくは0.01<a<0.1)なる窒化物半導体層である。Al組成が上記範囲内であると、光吸収を抑制でき、良好な結晶性とオーミック接触が得られる点で好ましい。n型ドーブを1×10¹⁷~1×10¹⁹/cm³、好ましくは1×10¹⁸~1×10¹⁹/cm³の濃度で含有すると、良好なオーミック接触の維持、クラック発生の抑制、良好な結晶性の維持の点で好ましい。n型コンタクト層の膜厚は特に限定されないが、0.1~10μmが好ましく、より好ましくは1~5μmである。膜厚がこの範囲であると、良好な結晶性の維持および素子の動作電圧低減の点で好ましい。

【0044】

n型クラッド層6としては、発光層のバンドギャップエネルギーより大きくなるような組成であり、発光層へのキャリアの閉じ込めが可能であれば特に限定されないが、好ましい組成としては、Al_bGa_{1-b}N (0<b<0.4、好ましくは0.1<b<0.2)のものが挙げられる。n型クラッド層が上記条件であると発光層へのキャリアの閉じ込めの点で好ましい。n型クラッド層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは0.01~0.4μmであり、より好ましくは0.01~0.1μmである。n型クラッド層のn型ドーブ濃度は1×10¹⁷~1×10²⁰/cm³が好ましく、より好ましくは1×10¹⁸~1×10¹⁹/cm³である。ドーブ濃度がこの範囲であると、良好な結晶性の維持および素子の動作電圧低減の点で好ましい。

【0045】

発光層7としては、発光ピーク波長が390nm以下、好ましくは380nm以下となるような窒化物半導体、好ましくはGa_{1-s}In_sN (0<s<0.1)の窒化物半導体が挙げられる。発光層の膜厚としては、特に限定されないが、量子効果の得られる程度の膜厚が挙げられ、例えば好ましくは1~10nmであり、より好ましくは2~6nmである。膜厚が上記範囲であると発光出力の点で好ましい。また、発光層は、上記のような単一量子井戸(SQW)構造の他に、上記Ga_{1-s}In_sNを井戸層として、この井戸層よりバンドギャップエネルギーが大きいAl_cGa_{1-c}N (0≤c<0.3かつb>c)障壁層とからなる多重量子井戸(MQW)構造としてもよい。また、井戸層、障壁層には、不純物をドーブしてもよい。

【0046】

Al_cGa_{1-c}N障壁層の成長温度は800℃以上の温度が好ましく、さらに好ましくは900~1200℃で成長させると結晶性が良好になるため好ましい。GaInN井戸層は600~900℃、好ましくは800~900℃で成長させる。すなわちMQWの結晶性を良好にするためには層間で成長温度を変化させることが好ましい。

【0047】

p型クラッド層8としては、発光層のバンドギャップエネルギーより大きくなる組成であり、発光層へのキャリアの閉じ込めができるものであれば特に限定されないが、好ましくは、 $Al_dGa_{1-d}N$ ($0 < d \leq 0.4$ 、好ましくは $0.1 \leq d \leq 0.3$) のものが挙げられる。p型クラッド層が、このような $AlGaN$ からなると、発光層へのキャリアの閉じ込めの点で好ましい。p型クラッド層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは $0.01 \sim 0.4 \mu m$ であり、より好ましくは $0.02 \sim 0.1 \mu m$ である。p型クラッド層のp型ドーパ濃度は、 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} / cm^3$ が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{20} / cm^3$ である。p型ドーパ濃度が上記範囲であると、結晶性を低下させることなく良好なp型結晶が得られる。

【0048】

p型コンタクト層9としては、少なくとも $Al_eGa_{1-e}N$ ($0 \leq e < 0.5$ 、好ましくは $0 \leq e < 0.1$ 、より好ましくは $0 \leq e \leq 0.05$) を含んでなる窒化物半導体層である。Al組成が上記範囲であると、良好な結晶性の維持と良好なオーミック接触の点で好ましい。p型ドーパを $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} / cm^3$ の濃度で、好ましくは $5 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20} / cm^3$ の濃度で含有していると、良好なオーミック接触の維持、クラック発生の防止、良好な結晶性の維持の点で好ましい。p型不純物としては、特に限定されないが、例えば好ましくはMgが挙げられる。膜厚は、特に限定されないが、 $0.01 \sim 0.5 \mu m$ が好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 0.2 \mu m$ である。膜厚がこの範囲であると、発光出力の点で好ましい。

【0049】

n型コンタクト層5およびp型コンタクト層9にそれぞれ負極および正極をこの技術分野でよく知られた慣用の手段により設ければ、紫外領域のIII族窒化物半導体発光素子となる。

【実施例】

【0050】

以下実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。なお、実施例において用いた分析手法は下記のとおりである。

【0051】

転位密度は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により求めた。

窒化物半導体の組成は、X線回折より求めた。なお、図4～6の縦軸における窒化物半導体のAl組成は、厚膜 $AlGaN$ を用いて、エネルギー分散型X線分光分析 (EDX) により求めたEDX強度比とX線回折から求めるAl組成との関係式を求めておき、この関係式を用いて実際の該当位置のEDX強度比をAl組成に換算した。

層の厚さは、透過型電子顕微鏡による拡大観察から求めた。

【0052】

(実施例1)

図3は本実施例で製作したIII族窒化物半導体発光素子の断面構造を模式的に示す図である。この図において、III族窒化物半導体発光素子は、サファイア基板10上に、よく知られたMOCVD法で各層を順次積層して形成した。基板はサファイアC面、オフ角 0.2° を用いた。このサファイア基板をMOCVD装置のリアクターにセットし、水素雰囲気中で温度を $1000^\circ C$ で10分間保持し、サファイア基板のクリーニングを行なった。

【0053】

次にサセプタ温度を $1180^\circ C$ まで上昇させAl源としてTMA、N源として NH_3 を供給してAlNからなる第1窒化物半導体層1を形成した。キャリアガスの H_2 を22リットル/分、 NH_3 を0.5リットル/分、TMAを $80 \mu mol$ /分で供給し、MOCVD成長炉内の圧力は $15 kPa$ とし、膜厚約 $30 nm$ のAlN層を積層した。この層は基板と窒化物半導体との格子定数不整を緩和するために形成される。

【0054】

第1窒化物半導体層成長後、サセプタの温度を1150℃に保持して、TMGとNH₃を流しながらGaN層を形成した。キャリアガスのH₂を15リットル/分、NH₃を2リットル/分、TMGを50μモル/分で供給し、MOCVD成長炉内の圧力は15kPaとした。この工程で第2窒化物半導体層2が形成され、その厚さは上記定義に従って、第4図によれば約220nmであった。そして第2窒化物半導体層全体の平均組成はAl_{0.018}Ga_{0.982}Nであった。

【0055】

第2窒化物半導体層形成後、サセプタの温度を1150℃に保持して一旦TMGの供給を止める。次にTMG、TMAを供給して厚さ約3μmのアンドープAl_{0.05}Ga_{0.095}Nからなる第3窒化物半導体層を形成した。キャリアガスのH₂を15リットル/分、NH₃を2リットル/分、TMGを150μモル/分、TMAを20μモル/分で供給し、MOCVD成長炉内の圧力は15kPaとした。

【0056】

第3窒化物半導体層成長後に成長温度1180℃の条件で、TMG、TMA、ドーパントガスにシラン(SiH₄)ガスを用い、厚さ1.5μmのSiを7×10¹⁸/cm³ドーブしたAl_{0.05}Ga_{0.095}Nからなるn型コンタクト層5を形成した。キャリアガスのH₂を15リットル/分、NH₃を2リットル/分、TMGを150μモル/分、TMAを20μモル/分で供給し、MOCVD成長炉内の圧力は15kPaとした。

【0057】

nコンタクト層成長後に成長温度1180℃の条件で原料ガスにTMG、TMA、NH₃、SiH₄を用い、Siを5×10¹⁸/cm³ドーブしたドーブn型Al_{0.15}Ga_{0.85}Nよりなるn型クラッド層6を50nmの膜厚で成長させた。このn型クラッド層はキャリア閉じ込め層として作用する。

【0058】

次に、原料ガスにTEG、TMI、SiH₄、キャリアガスにN₂を用いて発光層7を成長させた。温度1000℃で、Siを5×10¹⁷/cm³でドーブしたAl_{0.1}Ga_{0.9}Nよりなる障壁層を15nmの膜厚で成長させた。次に温度を800℃に保持して、アンドープのGa_{0.05}In_{0.095}Nよりなる井戸層を5nmの膜厚で成長させた。この操作を5回繰り返し、最後に障壁層を積層したMQW構造とした。なお障壁層にn型不純物をドーブすると発光出力が増加する傾向にある。この発光層の最上層をなす障壁層上に、厚さ13nmでアンドープのAl_{0.1}Ga_{0.9}Nからなるキャップ層を1000℃で形成した。

【0059】

続いて1100℃で、Mgを1×10²⁰/cm³ドーブしたp型Al_{0.25}Ga_{0.75}Nよりなるp型クラッド層8を50nmの膜厚で成長させた。この層はn型クラッド層と同じく、キャリア閉じ込め層として作用する。最後に、p型クラッド層上に、1100℃でMgを5×10¹⁹/cm³ドーブしたp型GaNよりなるp型コンタクト層9を0.1μmの膜厚で成長させた。

【0060】

第3窒化物半導体層の転位密度を測定したところ、9×10⁸/cm²であり、良好な結晶性を示した。また、第2および第3窒化物半導体層のAl組成を、場所を変えて測定した。その結果を図4に示す。上述したように、第2窒化物半導体層のAl組成は場所により異なっており、第2窒化物半導体層は平坦ではなく、部分的に島状に存在する構造であることが分かる。換言すれば、第2窒化物半導体層のAl濃度は場所により異なっている。第1窒化物半導体層と第2窒化物半導体層の界面のAl濃度が低い場所は、第3窒化物半導体層の転位密度が低く、逆に界面のAl濃度が高い場所は第3窒化物半導体層の転位密度が高かった。

【0061】

また、n型コンタクト層およびp型コンタクト層にそれぞれ負極および正極をこの技術分野でよく知られている慣用手段により設けて、III族窒化物半導体発光素子とした。順方向に20mA導通させた時の発光出力は3.1mWであり、発光ピーク波長は375

nmであった。

【0062】

(実施例2)

第1窒化物半導体層1に低温AlNバッファ層を用いた。サセプタ温度を500℃としてTMAおよびNH₃を供給してAlNバッファ層を形成した。キャリアガスのH₂を22リットル/分、NH₃を0.5リットル/分、TMAを80μモル/分で供給し、MOCVD成長炉内の圧力は15kPaとした。膜厚約30nmのAlN層を積層した。これ以外は、実施例1と全く同様にして発光ダイオード素子を作製したところ、実施例1とほぼ同等の特性を示す発光ダイオード素子が得られた。

【0063】

(比較例)

第2窒化物半導体層2を形成させない以外は実施例1と同様にして、発光ダイオード素子を作製した。この発光ダイオード素子の発光出力は、20mA導通時で0.3mWであり、ピーク波長は375nmであった。

【0064】

また、第3窒化物半導体層の転位密度は $5 \times 10^9 / \text{cm}^2$ であり、結晶性は悪かった。実施例1と同様に、場所を変えて第2および第3窒化物半導体層のAl組成を測定した。その結果を図5に示す。Al濃度が低い第2窒化物半導体層が存在せずに、Al濃度が高い第3窒化物半導体層が直接第1窒化物半導体層と接していることが分かる。

【0065】

図6は、実施例1および比較例の第2および第3窒化物半導体層のAl組成を同一のグラフ上にプロットして比較した図である。第1窒化物半導体層に接してAl濃度の低い部分の存在することが重要である。

【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明のIII族窒化物半導体積層物は、発光ダイオードおよびレーザーダイオード等の発光素子、光センサー等の受光素子およびトランジスタ等に利用すると非常に効率の高いデバイスを実現することが可能となり、その産業上の利用価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】本発明のIII族窒化物半導体積層物の一例の断面を概略的に示す図である。

【図2】本発明のIII族窒化物半導体積層物を半導体デバイスに応用した一例の断面を示す図である。

【図3】実施例1で製作したIII族窒化物半導体発光素子の断面を模式的に示した図である。

【図4】実施例1で製作したIII族窒化物半導体積層物の複数の異なった場所におけるAl組成を表わした図である。

【図5】比較例で製作したIII族窒化物半導体積層物の複数の異なった場所におけるAl組成を表わした図である。

【図6】実施例および比較例におけるIII族窒化物半導体積層物中のAl組成を比較した図である。

【符号の説明】

【0068】

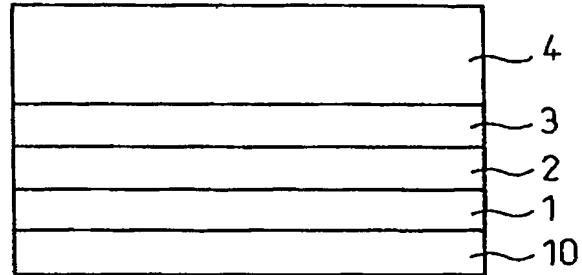
- 1…第1窒化物半導体層
- 2…第2窒化物半導体層
- 3…第3窒化物半導体層
- 4…第4窒化物半導体層
- 10…基板
- 20…負極

3 0 …正極

【書類名】 図面

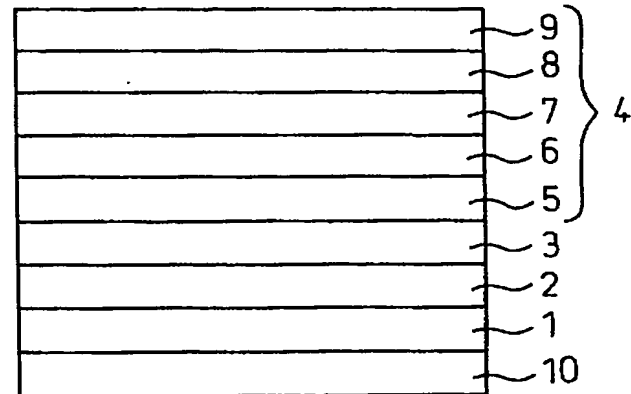
【図 1】

図 1



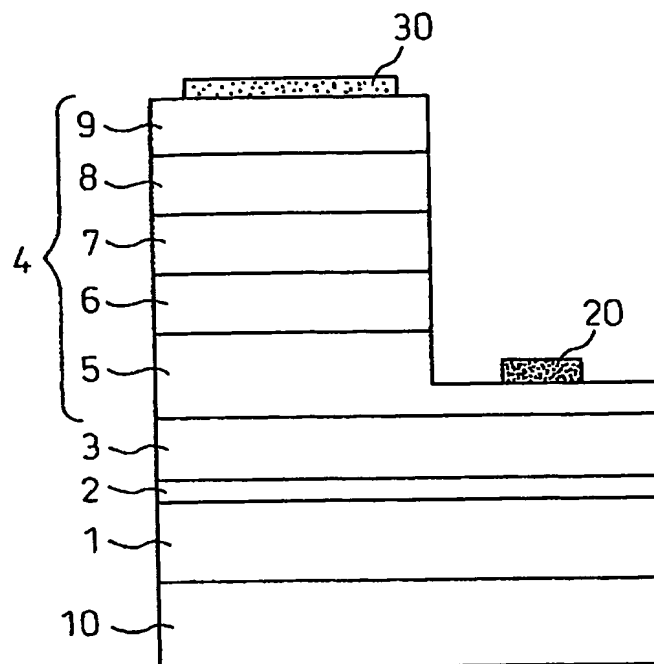
【図 2】

図 2



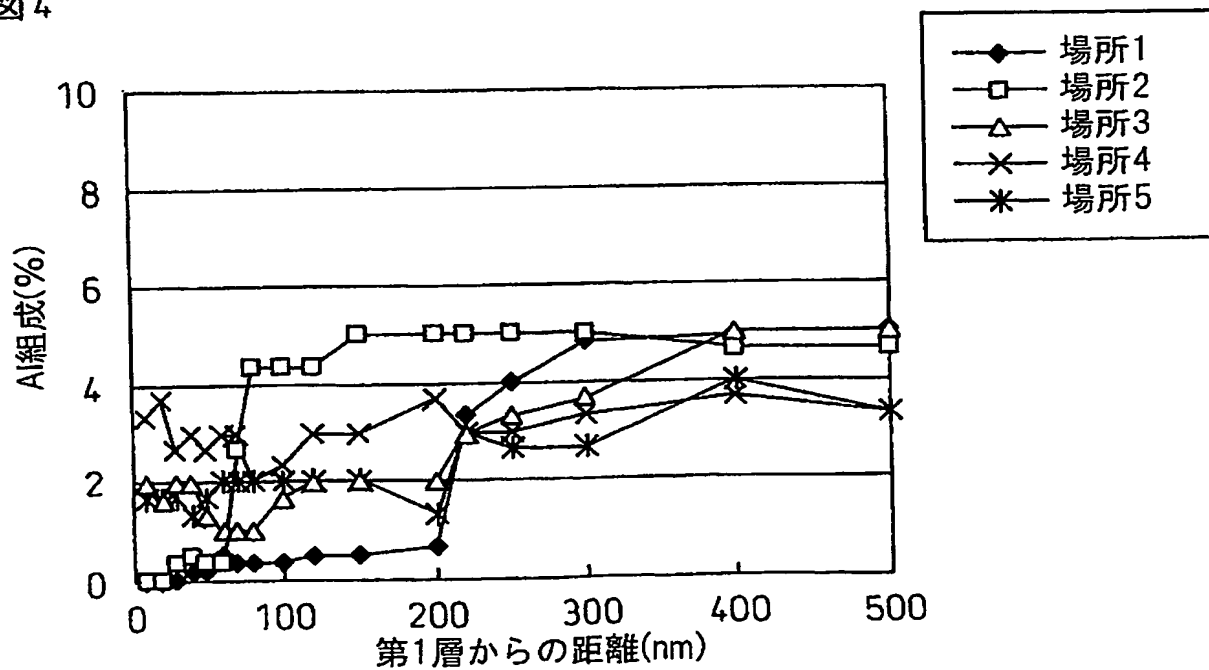
【図 3】

図 3

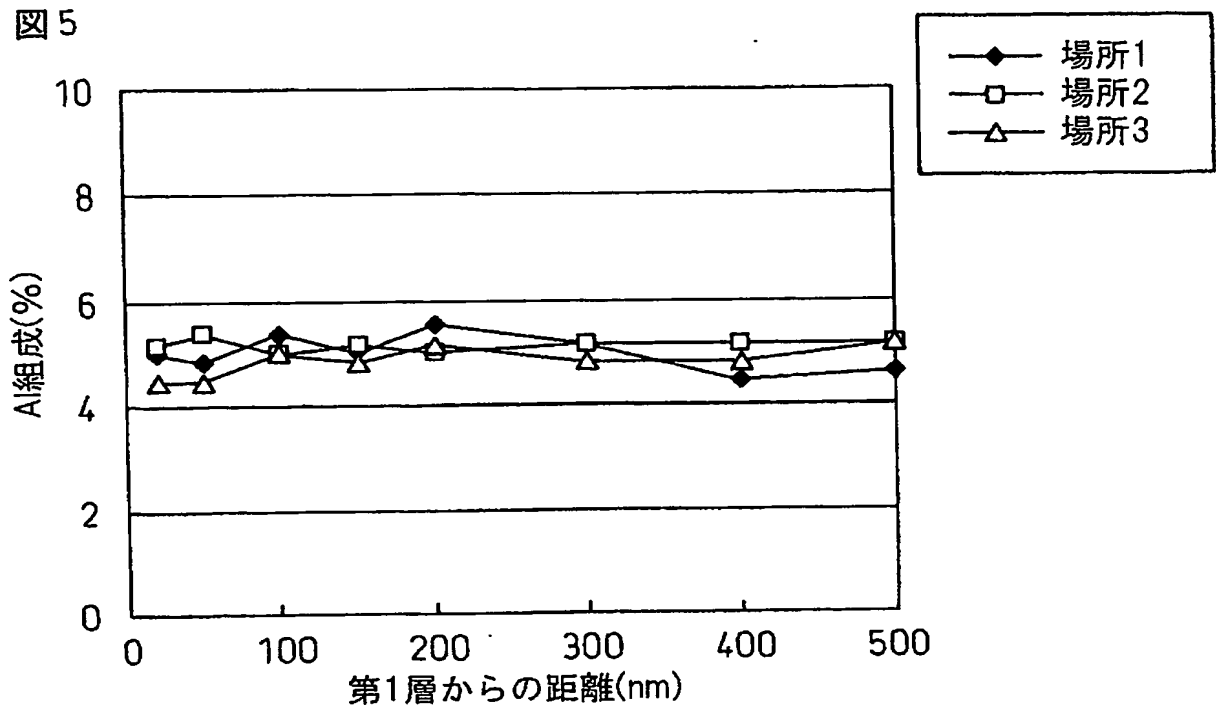


【図 4】

図 4

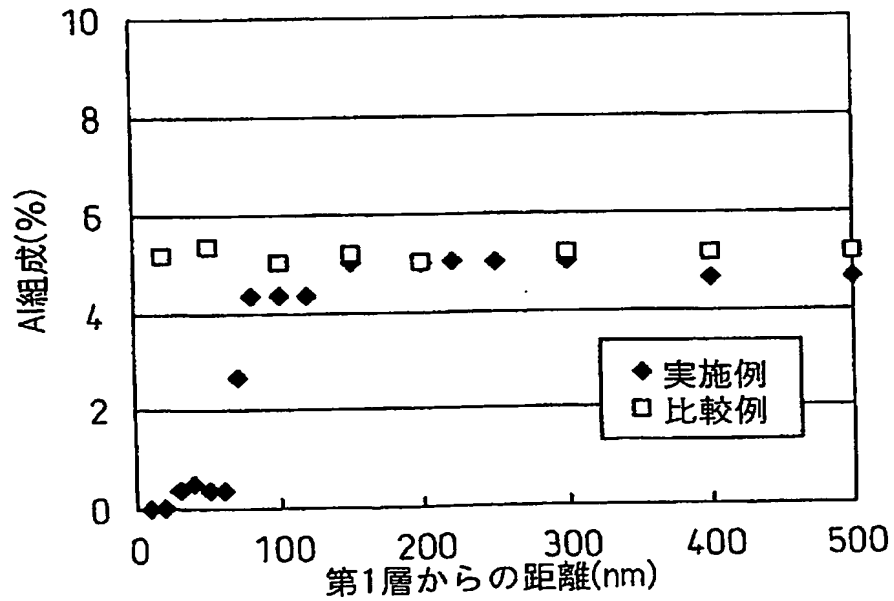


【図 5】



【図 6】

図 6



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結晶性が良好でかつクラックのない厚膜AlGa_xNを有するIII族窒化物半導体積層物を提供すること。

【解決手段】 基板上にAlNからなる第1窒化物半導体層、該第1窒化物半導体層上のAl_{x1}Ga_{1-x1}N ($0 \leq x_1 \leq 0.1$) からなる第2窒化物半導体層および該第2窒化物半導体層上のAl_{x2}Ga_{1-x2}N ($0 < x_2 < 1$ かつ $x_1 + 0.02 \leq x_2$) からなる第3窒化物半導体層を有することを特徴とするIII族窒化物半導体積層物。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 3 5 4 2 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社